

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月30日
Date of Application:

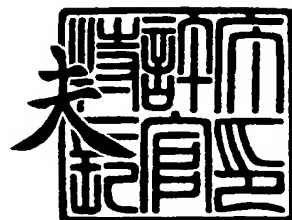
出願番号 特願2002-221918
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-221918]

出願人 住友金属工業株式会社
Applicant(s):

2004年 3月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2004-3016000



【書類名】 特許願

【整理番号】 49603S2139

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 38/00

【発明の名称】 マルテンサイト系ステンレス鋼

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
住友金属工業株式会社内

【氏名】 天谷 尚

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
住友金属工業株式会社内

【氏名】 近藤 邦夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
住友金属工業株式会社内

【氏名】 植田 昌克

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
住友金属工業株式会社内

【氏名】 中村 圭一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
住友金属工業株式会社内

【氏名】 櫛田 隆弘

【特許出願人】

【識別番号】 000002118

【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

**【代理人】****【識別番号】** 100103481**【弁理士】****【氏名又は名称】** 森 道雄**【選任した代理人】****【識別番号】** 100083585**【弁理士】****【氏名又は名称】** 穂上 照忠**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2001-320372**【出願日】** 平成13年10月18日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 038667**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9711249**【包括委任状番号】** 9710230**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 マルテンサイト系ステンレス鋼****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

質量%で、C：0.01～0.10%、Si：0.05～1.0%、Mn：0.05～1.5%、P：0.03%以下、S：0.01%以下、Cr：9～15%、Ni：0.1～4.5%、Al：0.05%以下およびN：0.1%以下を含有し、さらにCu：0.05～5%およびMo：0.05～5%を少なくとも1種を含み、そのCuとMoの含有量が下記(a)式を満足し、残部がFeおよび不純物からなり、硬度がHRC：30～45であり、かつ鋼中の旧オーステナイト結晶粒界における炭化物の量が0.5体積%以下であることを特徴とするマルテンサイト系ステンレス鋼。

$$0.2\% \leq \text{Mo} + \text{Cu}/4 \leq 5\% \quad \dots \quad (\text{a})$$

【請求項 2】

質量%で、C：0.01～0.10%、Si：0.05～1.0%、Mn：0.05～1.5%、P：0.03%以下、S：0.01%以下、Cr：9～15%、Ni：0.1～4.5%、Al：0.05%以下およびN：0.1%以下を含有し、さらにCu：0.05～5%およびMo：0.05～5%を少なくとも1種を含み、そのCuとMoの含有量が下記(b)式を満足し、残部がFeおよび不純物からなり、硬度がHRC：30～45であり、かつ鋼中の旧オーステナイト結晶粒界における炭化物の量が0.5体積%以下であることを特徴とするマルテンサイト系ステンレス鋼。

$$0.55\% \leq \text{Mo} + \text{Cu}/4 \leq 5\% \quad \dots \quad (\text{b})$$

【請求項 3】

さらに、質量%で、Ti：0.005～0.5%、V：0.005～0.5%およびNb：0.005～0.5%のうちの1種以上を含むことを特徴とする請求項1または2に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項 4】

さらに、質量%で、B：0.0002～0.005%、Ca：0.0003～0.005%、Mg：0.0003～0.005%およびREM：0.0003～0.005%のうちの1種以上を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のマルテンサイト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭酸ガスや微量の硫化水素を含有する石油、天然ガス等の油井、ガス井（以下、単に「油井」という）の掘削、輸送や貯蔵等に用いられる油井管、ラインパイプ、またはタンクなどの鋼材に好適な、高強度で、耐食性として耐硫化物応力腐食割れ性、耐摩耗腐食性および耐局部腐食性のいずれにも優れたマルテンサイト系ステンレス鋼に関するものである。

【0002】

【従来技術】

油井で生産される石油および天然ガスには、湿潤な炭酸ガス（ CO_2 ）が含まれる場合が多い。このため、油井の掘削として用いられるチュービング等の油井管や輸送に用いられるラインパイプの防食対策として、炭素鋼にインヒビターを併用したり、13%Crを含有するマルテンサイト系ステンレス鋼が採用されている。特に、13%Cr鋼は、湿潤な炭酸ガスを含む環境に対しては、Crによる耐食性の向上が著しく、同時に高強度が容易に得られることから、このような環境に適用できる鋼材として多用されている。一方、この13%Cr鋼は、硫化水素（ H_2S ）を含む環境では硫化物応力腐食割れが発生し易いことが知られており、硫化水素を含む環境では、その使用が制限される。

【0003】

ところが、近年においては、石油または天然ガスを採取する油井環境がますます過酷なものになっており、炭酸ガスを含有する油井でも微量の硫化水素を含有することが多く、また、当初は炭酸ガスのみであったが、経時変化にともない微量の硫化水素を含むようになることもある。このため、13%Cr鋼であっても、炭酸ガスや微量の硫化水素を含有する環境においても、相当の耐食性を具備することが要請される。さらに、油井環境の過酷化は、腐食環境で適用される鋼材に高速で流動する流体による腐食、すなわち、耐摩耗腐食性を具備することも要求している。

【0004】

13%Cr鋼の硫化物応力腐食割れ感受性を低減するには、最高硬度の制限が有効であることが経験的に認識されている。例えば、NACE MR0175では、13%Cr系のSUS420鋼を硫化水素を含む環境で適用する場合には、耐硫化物応力腐食割れ性を確保する観点から、最高硬度をHRCで22に制限することを規定している。

【0005】

さらに、最近ではより厳しい腐食環境での使用を目的として、上記13%Cr鋼の改善を図り、C含有量を極低量にし、代わりにNiを添加した改良型13%Cr鋼が開発されている。この場合においても、改良型13%Cr鋼に対して、硬度上限をHRCで27と抑えている（NACE MR0175-2001参照）。

【0006】

上記改良型13%Cr鋼の開発に関連して、高強度で、耐食性に優れた鋼の提案がなされている。例えば、特開平2-243740号公報では、Niに加え、Moを含有させることによって、熱間加工ままでも、また焼き入れままでも、高強度および高耐食性の特性を発揮するマルテンサイト系ステンレス鋼が記載されている。また、特開平2-247360号公報では、13%Cr鋼の組成に特定量のCuを含有させることにより、高強度で、炭酸ガス環境腐食性および耐応力腐食性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼が提案されている。

【0007】

しかしながら、提案されたこれらの鋼では、高強度、高耐食性の特性を満足することができるが、上記の硬度規定に基づく13%Cr鋼であり、最近の炭酸ガスや微量の硫化水素が存在する腐食環境での防食対応は可能であるが、さらにこれらの腐食環境を前提とした摩耗腐食を配慮したものではない。

【0008】

言い換えると、最近の油井環境において鋼の耐摩耗腐食性を確保するには、耐食性として炭酸ガス環境腐食性および耐硫化物応力腐食割れ性のいずれも満足すると同時に、摩耗腐食に対応すべく鋼の硬度を上昇させる必要がある。このため、最高硬度が制限された13%Cr鋼では、油井環境の過酷化にともなって要求される耐摩耗腐食性を満足することができない。

【0009】

一方、マルテンサイト系ステンレス鋼における耐摩耗性を向上させる技術が開示されている。すなわち、特開平6-264192号公報および特開平7-118734号公報では、13%Cr鋼に高Niを添加することにより、高強度で耐摩耗性に優れるマルテンサイト系ステンレス鋼が記載されている。しかし、これらに記載される鋼は、水中翼やダムの排砂設備等で問題となるキャビティ（空洞）に起因するキャビテーション・エロージョンを防止する高強度な鋼材や溶接構造物に関するものであり、腐食環境下において高速で流動する流体による耐摩耗腐食性に関する検討はなされていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

前述の通り、13%Cr鋼の硬度が高くなると、硫化水素が存在する環境において応力腐食割れを発生し易くなり、いわゆる、硫化物応力腐食割れの感受性が高くなる。一方、油井に用いられる鋼の耐摩耗腐食性を向上させるには、その硬度を上昇させる必要がある。そのため、13%Cr鋼の製造においては、厳密な強度調整および硬度管理が要求される。

【0011】

通常、13%Cr鋼系の材料では、熱間加工後に焼き入れ焼戻しの処理が行われている。この処理中、13%Cr鋼が焼戻し温度域を通過する過程で、鋼中の結晶粒界に炭化物が析出することにより、高温での耐局部腐食性が劣化することが知られている。しかし、耐硫化物割れ感受性を確保するために強度調整および硬度管理を図る必要から、焼き入れ後の焼戻し処理は必須の工程であった。

【0012】

したがって、従来の13%Cr鋼の製造においては、過酷な油井環境で要求される耐食性として、耐硫化物応力腐食割れ性のみでなく、耐摩耗腐食性および耐局部腐食性をも同時に満足させることは困難であった。

【0013】

本発明は、従来の13%Cr鋼が内包する問題に鑑みてなされたものであり、鋼の化学組成を規定するとともに、硬度を管理し、結晶粒界に存在する炭化物の量を抑制することにより、耐硫化物応力腐食割れ性、耐摩耗腐食性および耐局部腐食

性のいずれの耐食性にも優れ、油井の掘削、輸送や貯蔵等に用いられる鋼管類、またはタンクなどの鋼材に好適な、マルテンサイト系ステンレス鋼を得ることを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述の課題を解決するため、熱間加工後において加工まま、または焼入れままでマルテンサイト組織を有する鋼種を用いて、種々の検討を実施した。その結果、熱間加工まま、または焼入れままの鋼であっても、耐硫化物応力腐食割れ性のみでなく、耐摩耗腐食性および耐局部腐食性をも満足し得ることを見出した。

【0015】

具体的には、0.04% C-11% Cr-2% Ni-Cu-Mo鋼の素材を熱間製管し、熱間加工まま、または焼入れままでマルテンサイト組織を有する鋼管を作製し、後述する図1および図2に示すように、耐硫化物応力腐食割れ性の試験を実施したところ、硬度がHRCで35と高いにもかかわらず、割れの発生が観察されなかった。

【0016】

次に、上記の焼入れままで、硬度がHRCで35である鋼管を用いて耐摩耗腐食性の試験を実施したところ、良好な耐摩耗腐食性を示す結果となった。比較材として焼戻しをして硬度がHRCで22程度の鋼管を用いて耐摩耗腐食性の試験を実施した結果、HRCで35と高硬度の焼き入れままの鋼管の方が、焼戻しをした低硬度材より、良好な耐摩耗腐食性を示した。

【0017】

さらに、上記の鋼管を用いて、耐局部腐食性を150℃、H₂S+CO₂含有、pH3.75およびpH4.0等の環境で確認したが、焼き入れ、焼き戻しをして炭化物の量が0.7体積%析出している材料に局部腐食が発生したのに対し、熱間加工まま、または焼入れままで、炭化物の量が0.07体積%程度の材料には、局部腐食の発生は認められなかった。

【0018】

以上の結果から、熱間加工まま、または焼入れままの13%Cr鋼であれば、硫化

物応力腐食割れ性、耐摩耗腐食性および耐局部腐食性のいずれも満足し得ることが明らかになった。そこで、種々の成分組成のマルテンサイト系ステンレス鋼を用いて、系統的に研究をおこなったところ、次の①～③の知見を得ることができた。

【0019】

① 微量の H_2S を含有する環境での耐硫化物応力腐食割れ性を確保するには、鋼表面のCr酸化物皮膜の上に硫化物皮膜を生成させることが有効であり、特に、Cu硫化物とMo硫化物の混合物が非常に緻密であり、Cr酸化物被膜を適正に保護する作用を有している。また、適正なCuおよびMoの含有量は、腐食環境の過酷さに依存しており、種々の腐食環境（pH条件）に対して行った耐応力腐食割れ性の評価結果より、下記(a)式または(b)式に示すCu含有量とMo含有量を規定する必要があることが分かった。(a)式または(b)式の相違は、適用される腐食環境の相違に依存している。

$$0.2\% \leq Mo + Cu/4 \leq 5\% \quad \dots \quad (a)$$

$$0.55\% \leq Mo + Cu/4 \leq 5\% \quad \dots \quad (b)$$

② 通常、焼戻しを行うと電子顕微鏡観察で多量の $M_{23}C_6$ 型の炭化物が旧オーステナイト結晶粒界に観察されるが、熱間加工まま、または焼入れままでは旧オーステナイト粒界に $M_{23}C_6$ 型の炭化物は殆ど観察されなかった。炭化物の定量化をおこなったところ、旧オーステナイト粒界に存在する炭化物の量が0.5体積%以下であれば、耐硫化物応力腐食割れ性が良好である。

【0020】

③ 鋼の耐摩耗腐食性を確保するには、鋼の硬度を上昇させることが有効である。しかも、 CO_2 と微量な H_2S を含有した環境で耐摩耗腐食性を確保するには、硬度をHRCで30以上に必要がある。

【0021】

本発明は、このような知見に基づいて完成されたものであり、下記(1)～(3)のマルテンサイト系ステンレス鋼を要旨とするものである。本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼は腐食環境での使用に好適であり、下記(1)の鋼は環境条件pH4.0以上での使用を、下記(2)の鋼は環境条件pH3.75以上での使用をそれぞれ想定

している。

(1) 質量%で、C : 0.01~0.10%、Si : 0.05~1.0%、Mn : 0.05~1.5%、P : 0.03%以下、S : 0.01%以下、Cr : 9~15%、Ni : 0.1~4.5%、Al : 0.05%以下およびN : 0.1%以下を含有し、さらにCu : 0.05~5%およびMo : 0.05~5%を少なくとも1種を含み、そのCuとMoの含有量が下記(a)式を満足し、残部がFeおよび不純物からなり、硬度がHRC : 30~45であり、かつ鋼中の旧オーステナイト結晶粒界における炭化物の量が0.5体積%以下であることを特徴とするマルテンサイト系ステンレス鋼。

$$0.2\% \leq \text{Mo} + \text{Cu}/4 \leq 5\% \quad \dots \quad (\text{a})$$

(2) 質量%で、C : 0.01~0.10%、Si : 0.05~1.0%、Mn : 0.05~1.5%、P : 0.03%以下、S : 0.01%以下、Cr : 9~15%、Ni : 0.1~4.5%、Al : 0.05%以下およびN : 0.1%以下を含有し、さらにCu : 0~5%およびMo : 0~5%を少なくとも1種を含み、そのCuとMoの含有量が下記(b)式を満足し、残部がFeおよび不純物からなり、硬度がHRC : 30~45であり、かつ鋼中の旧オーステナイト結晶粒界における炭化物の量が0.5体積%以下であることを特徴とするマルテンサイト系ステンレス鋼。

$$0.55\% \leq \text{Mo} + \text{Cu}/4 \leq 5\% \quad \dots \quad (\text{b})$$

(3) 上記(1)および(2)のマルテンサイト系ステンレス鋼は、必要に応じて、下記のAおよびB群のうちから1以上の元素を含有させるものであってもよい。

【0022】

A群 ; Ti : 0.005~0.5%、V : 0.005~0.5%およびNb : 0.005~0.5%のうちの1種以上を含む、

B群 ; B : 0.0002~0.005%、Ca : 0.0003~0.005%、Mg : 0.0003~0.005%およびREM : 0.0003~0.005%のうちの1種以上を含む。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明において、鋼の化学組成、金属組織および硬度を上記のように規定した理由を説明する。まず、本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼の化学組成の規定理由について説明する。以下の説明において、化学組成は質量%で示す。

【0024】

1. 鋼の化学組成

C: 0.01~0.10%

Cはオーステナイト生成元素であり、Cを含有させると同じくオーステナイト生成元素であるNiの含有量を低減できるので、0.01%以上積極的に含有させる。しかし、C含有量が0.10%を超えると、CO₂を含む環境での耐食性が劣化する。したがって、C含有量は0.01~0.10%とした。なお、Ni含有量を低減させるため、C含有量は0.02%以上とするのが望ましく、好ましい範囲は0.02~0.08%、より好ましくは0.03~0.08%である。

【0025】

Si: 0.05~1.0%

Siは、脱酸剤として有効な元素である。しかし、その含有量が0.05%未満では、脱酸時のAlの損失が大きくなる。一方、Si含有量が1.0%を超えると靱性が低下する。したがって、Siの含有量は0.05~1%とする。好ましい範囲は0.10~0.8%、より好ましくは0.10~0.6%である。

【0026】

Mn: 0.05%~1.5%

Mnは、鋼材の強度を高めるのに効果的な元素である。また、オーステナイト生成元素であり、鋼材の焼入れ処理時に、鋼材の金属組織を安定してマルテンサイトとする効果のある元素である。しかし、マルテンサイトとする効果については、その含有量が0.05%未満では小さい。一方、Mnの含有量が1.5%を超えると、その効果が飽和する。したがって、Mnの含有量は0.05~1.5%とする。好ましい範囲は0.3~1.3%、より好ましくは0.4~1.0%である。

【0027】

P: 0.03%以下

Pは、鋼中に不純物として含まれ、鋼の靱性に悪影響を及ぼすとともに、CO₂などを含む腐食環境における耐食性を劣化させる。そのため、その含有は低ければ低いほどよいが、0.03%までであれば特に問題がないので、その上限を0.03%とする。好ましい上限は0.02%、より好ましい上限は0.015%である。

【0028】

S：0.01%以下

Sは、上記Pと同様、鋼中に不純物として含まれ、鋼の熱間加工性に悪影響を及ぼす。そのため、その含有は低ければ低いほどよいが、0.01%までであれば特に問題はないので、その上限を0.01%とする。好ましい上限は0.005%、より好ましい上限は0.003%である。

【0029】

Cr：9～15%

Crは、本発明が対象とするマルテンサイト系ステンレス鋼の基本元素である。また、Crは、CO₂、Cl⁻、H₂Sを含む腐食環境における耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性などを確保するための重要な元素である。さらに、Crは、その含有量が適切な範囲であれば、高温の金属組織がオーステナイトであり、鋼の焼入れ処理時に、鋼の金属組織を安定してマルテンサイトとする効果のある元素である。これらの目的のために、9%以上含有させる必要がある。しかし、過剰に含有させると、鋼の金属組織にフェライトが生成しやすくなり、焼入れ処理時に、マルテンサイトが得られにくくなる。したがって、Cr含有量は9～15%とした。好ましい範囲は9.5～13.5%、より好ましい範囲は9.5～11.7%である。

【0030】

Ni：0.1～4.5%

Niは、オーステナイト生成元素であり、鋼材の焼入れ処理時に、鋼材の金属組織を安定してマルテンサイトとする効果のある元素である。さらに、Niは、CO₂、Cl⁻、H₂Sを含む厳しい腐食環境における耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性などを確保するための重要な元素である。高価な元素であるので、Cを多く含有させれば低減できるが、前記の効果を得るには0.1%以上の含有量が必要である。しかし、4.5%を超えて含有させると、高価になる。したがって、Ni含有量は0.1～4.5%とする。好ましい範囲は0.5～3.0%であり、より好ましくは1.0～3.0%である。

【0031】

Al：0.05%以下

Alは、含有させなくてもよい。しかし、Alは脱酸剤として有効な元素であるため、脱酸剤として用いる場合には、0.0005%以上含有させるが、その含有量が0.05%を超えると、鋼中の非金属介在物が多くなって靱性および耐食性が劣化する。そのため、Alの含有量は0.05%以下とする。

【0032】

Cu：0.05～5%

Cuは、微量の H_2S を含む環境で硫化物を生成する元素である。Cu硫化物はそれ自身でもCr酸化物被膜への H_2S の浸入を防止でき、またMo、Wの硫化物が共存することで、さらにCr酸化物の安定性を向上させる。本発明ではCuおよびMoの1種以上を含有されることが必要である。したがって、CuはMoとの関係で含有させなくてもよいが、含有させる場合にはその効果を発揮させるために、0.05%以上の含有が必要である。しかし、Cuを5%以上含有させてもその効果が飽和するので、上限を5.0%とした。Cu含有量の好ましい範囲は1.0～4.0%であり、より好ましい範囲は1.6～3.5%である。なお、Cu含有量の下限は、後述する(a)式または(b)式に基づいてMoとの関係において規定される。

【0033】

Mo：0.05～5%

Moは、Crとの共存下で炭酸ガス環境での局部腐食を防止するとともに、微量の H_2S を含む環境で硫化物を生成し、Cr酸化物の安定性を向上させる元素である。本発明ではCuおよびMoの1種以上を含有されることが必要である。したがって、MoはCuとの関係で含有させなくてもよいが、含有させる場合にはMoが0.05%未満ではこれらの効果は発揮されない。一方、Moを5%以上含有させても、これらの効果は飽和し、耐局部腐食性および耐硫化物応力腐食割れ性を著しく向上させることができない。Mo含有量の好ましい範囲は0.1～1.0%であり、より好ましい範囲は0.1～0.7%である。なお、Mo含有量の下限は、Cuと同様に、後述する(a)式または(b)式に基づいてCuとの関係において規定される。

【0034】

N：0.1%以下

Nはオーステナイト生成元素であり、鋼材の焼入れ処理時に δ フェライトの生

成を抑制し、鋼材の金属組織を安定してマルテンサイトとする効果のある元素である。これらの効果を得るには、0.01%以上含有させる必要がある。しかし、その含有量が0.1%を超えると、靱性が劣化する。そのため、好ましい範囲は0.01~0.1%であり、より好ましい範囲は0.02%を超え0.05%である。

【0035】

(a)式： $0.2\% \leq \text{Mo} + \text{Cu}/4 \leq 5\%$

(b)式： $0.55\% \leq \text{Mo} + \text{Cu}/4 \leq 5\%$

微量の H_2S を含む環境において、耐硫化物応力腐食割れ性を確保するには、ステンレス鋼表面に生成するCr酸化物からなる不動態被膜を安定させる必要がある。 H_2S を含有する環境で不動態皮膜を安定させるには、Cr酸化物皮膜の上に硫化物皮膜を生成させて、 H_2S によるCr酸化物の溶解を防止することが必要になる。このような硫化物皮膜の生成にはCuまたはMoが有効に作用するが、特に、Cu硫化物とMo硫化物の混合物で生成された場合に、硫化物皮膜が非常に緻密になり、Cr酸化物被膜の保護作用をより強固にすることができる。

また、このようなCuおよびMoによる保護性皮膜の形成には、腐食環境の条件、特にpHが大きく影響を及ぼし、定性的にはより低いpH、すなわちより過酷な腐食環境ほど、より多くのCuおよびMoの含有量が必要になるので、それぞれに下限を規定した。

【0036】

図1および図2は、耐硫化物応力腐食割れ性に及ぼすMoとCuの含有量の影響を示す図であり、図1は環境条件がpH3.75の場合、図2は環境条件がpH4.0の場合を示している。供試材は前述の0.04%C-11%Cr-2%Ni-Cu-Mo鋼であり、平滑四点曲げ試験片（10mm幅×2mm厚さ×75mm長さ）に実降伏応力（YS）を付加して、25℃、0.003bar H_2S +30bar CO_2 、5%NaCl、pH3.75およびpH4.0の試験環境で、336Hrの試験後割れの有無を評価した。試験結果に基づいて、図中で○は硫化物応力腐食割れ無しの場合を示し、●は割れが発生した場合を示している。

【0037】

図1が示すように、pH3.75以上の環境条件に対し良好な耐硫化物応力腐食割れ性を確保するには、上記(b)式のうち $0.55\% \leq \text{Mo} + \text{Cu}/4$ の関係を満足する必要がある。

ある。また、図2に示すように、pH4.0以上の環境条件に対しては、上記(a)式のうち $0.2\% \leq \text{Mo} + \text{Cu} / 4$ の関係を満足する必要がある。これに対し、上記(a)式および(b)式のうち $\text{Mo} + \text{Cu} / 4 \leq 5\%$ の関係は、Cu硫化物およびMo硫化物によるCr酸化皮膜を安定させる効果が飽和することから規定され、 $\text{Mo} + \text{Cu} / 4$ が5%を超えて含有させてもその効果は飽和する。

【0038】

したがって、Cu含有量との関係で上記(a)式を満足する範囲にMoを含有させれば、Cr酸化物被膜上にCu硫化物とMo硫化物の混合物が緻密に生成され、 H_2S によるCr酸化物の溶解を防止できる。

【0039】

さらに、本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼は、必要に応じて、下記の各群のうちから1以上の元素を含有させるものであってもよい。

【0040】

A群；Ti：0.005～0.5%、V：0.005～0.5%およびNb：0.005～0.5%

これらの元素は、いずれも微量の H_2S を含む環境での耐硫化物応力腐食割れ性を向上させるとともに、高温での引張強さを向上させる元素である。その効果は、いずれの元素も0.005%以上の含有量で得られる。しかし、いずれの元素も0.5%を超えて含有させると、鋼の靱性を劣化させる。したがって、含有させる場合には、Ti、VおよびNbの含有量は、それぞれ0.005～0.5%とする。いずれの元素も、好ましい範囲は0.005～0.2%であり、より好ましい範囲は0.005～0.05%である。

【0041】

B群；B：0.0002～0.005%、Ca：0.0003～0.005%、Mg：0.0003～0.005%およびREM：0.0003～0.005%

これらの元素は、いずれも鋼の熱間加工性を向上させる元素である。したがって、鋼の熱間加工を特に改善したい場合に、いずれかの元素を単独で、または2種以上の元素を複合して含有させることができる。その効果は、Bの場合に0.0002%以上の含有で、Ca、MgおよびREMの場合には、ともに0.0003%以上の含有で得られる。しかし、いずれの元素も含有量が0.005%を超えると、鋼の靱性を劣

化させるとともに、 CO_2 などを含む腐食環境における耐食性を劣化させる。したがって、添加する場合の含有量は、Bは0.0002～0.005%とし、Ca、MgおよびREMとともに、それぞれ0.0003～0.005%とする。いずれの元素も、好ましい範囲は0.0005～0.0030%であり、より好ましい範囲は0.0005～0.0020%である。

【0042】

2. 金属組織

本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼は、高温における耐局部腐食性を確保するには、鋼中の旧オーステナイト結晶粒界に存在する炭化物の量が0.5体積%以下にする必要がある。

【0043】

すわなち、炭化物、なかでも M_{23}C_6 型の炭化物は、旧オーステナイト結晶粒界に優先的に析出し、マルテンサイト系ステンレス鋼の耐局部腐食性を低下させ、旧オーステナイト結晶粒界に存在する M_{23}C_6 型を主体とする炭化物の量が0.5体積%を超えると、高温での局部腐食を生じるようになる。

【0044】

このため、本発明では、旧オーステナイト結晶粒界に存在する炭化物の量を0.5体積%以下とした。好ましい上限は0.3体積%であり、より好ましい上限は0.1体積%である。なお、旧オーステナイト結晶粒界に炭化物が全く存在しない場合も耐食性が良好なため、下限は特に規定しない。

【0045】

ここでいう旧オーステナイト粒界に存在する炭化物の量とは、抽出レプリカ試料を作成し、無作為に選んだ $25\mu\text{m} \times 35\mu\text{m}$ の領域を10視野2000倍の電子顕微鏡により撮影し、旧オーステナイト結晶粒界に点列状に存在する炭化物の面積率を点算法で測定して求められる面積率の平均値である。また、旧オーステナイト粒界とは、マルテンサイト変態する前組織であるオーステナイト状態での結晶粒界をいう。

【0046】

3. 硬度

本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼は、 CO_2 と微量な H_2S を含有する油井

環境で耐摩耗腐食性を確保するため、硬度をHRCで30以上にすることが必要である。一方、硬度がHRCで45を超える場合には、鋼の耐摩耗腐食性が改善する効果が飽和すると同時に、靱性が劣化する。このため、鋼の硬度は、HRCで30～45とする。さらに、好ましい範囲はHRCで32～40である。

【0047】

本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼は、規定する化学組成を含有する鋼を素材として熱間加工した後、所定の熱処理を経ることによって、得ることができる。例えば、素材鋼をAc₃点以上に加熱し、熱間加工した後、急冷または空冷（徐冷）を選択して冷却するか、または、一旦室温まで冷却後であっても、最終熱処理として、Ac₃点以上に加熱した後、急冷または空冷を選択して冷却する。急冷の場合には強度が高くなり過ぎ、靱性が低下する場合があるので、急冷よりも空冷を採用するのが望ましい。

【0048】

上記の冷却の後、強度調整のために焼き戻しを行ってもよいが、高温で焼き戻しを行うと、鋼の強度が低下するだけでなく、旧オーステナイト結晶粒界に存在する炭化物の量が増加して、局部腐食を生じるおそれがあるため、400℃以下の低温で焼き戻しを行うのが望ましい。ここで、熱間加工としているのは、鍛造、板圧延および鋼管圧延等があげられる。さらに、鋼管として用いる場合には、継目無鋼管のみでなく、溶接鋼管も対象とするものである。

【0049】

【実施例】

表1に示す化学組成を有する19鋼種を実験炉で溶製し、1250℃で2Hr加熱後、鍛伸してブロックを得た。鋼種Qは $Mo + Cu/4$ の値が前記(a)式および(b)式の規定から外れ、鋼種RおよびSはいずれかの成分が規定範囲から外れる比較鋼である。

【0050】

【表 1】

表 1

鋼種	化学組成（質量％）										残部：Feおよび不純物								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Al	Nb	Ti	V	B	Ca	Mg	REM	Mo+Cu/4
A	0.03	0.25	0.76	0.012	0.002	11.2	1.68	0.45	2.43	0.01	0.008			0.049		0.0018			1.06
B	0.05	0.43	1.25	0.015	0.005	11.5	2.50	0.30	3.50	0.02	0.008	0.030							1.18
C	0.04	0.45	0.50	0.003	0.002	10.9	2.30	0.60	2.80	0.04	0.009					0.0007			1.30
D	0.02	0.07	1.45	0.010	0.001	10.2	4.30	0.50	1.90	0.05	0.009								0.98
E	0.09	0.15	1.47	0.015	0.002	14.5	1.50	0.10	3.50	0.01	0.010								0.98
F	0.04	0.30	0.80	0.015	0.001	11.0	1.58	0.53	2.45	0.02	0.026			0.050		0.0017			1.14
G	0.05	0.35	0.07	0.009	0.003	12.3	1.50	0.60	4.60	0.03	0.012								1.75
H	0.02	0.53	0.32	0.017	0.001	11.5	2.30	0.30	1.90	0.03	0.013								0.78
I	0.05	0.56	0.60	0.015	0.003	12.7	3.80	4.70	0.50	0.02	0.013								4.83
J	0.04	0.80	1.15	0.020	0.008	9.2	3.00	0.65	3.80	0.03	0.015		0.010						1.60
K	0.07	0.61	0.70	0.012	0.001	12.1	2.00	0.10	1.20	0.03	0.021				0.0008				0.40
L	0.07	0.23	1.25	0.003	0.003	12.5	2.50	0.30	1.70	0.02	0.021								0.73
M	0.02	0.75	0.95	0.015	0.003	9.8	1.80	0.70	2.50	0.05	0.025						0.0010		1.33
N	0.04	0.32	0.76	0.016	0.001	11.0	1.48	0.25	1.94	0.02	0.036			0.050					0.74
O	0.05	0.35	1.35	0.005	0.002	11.5	1.50	0.70	2.70	0.04	0.041							0.0012	1.38
P	0.03	0.35	0.80	0.023	0.002	10.5	3.00	0.00	1.70	0.01	0.007			0.020					0.43
Q	0.02	0.53	0.32	0.017	0.001	11.5	2.30	0.05	0.12	0.03	0.013								*0.08
R	*0.15	0.35	1.35	0.003	0.002	11.9	1.50	0.60	2.80	0.06	0.019								1.30
S	0.04	0.75	0.95	0.015	0.003	*7.5	1.80	2.00	0.19	0.05	0.025		0.050						2.05

注) 表中の「*」は、本発明で規定する範囲を外れたことを示す。

【0051】

得られたブロックを1250℃に加熱し1Hr保持した後、熱間圧延して板厚15mmの鋼板に加工し、次いで種々の熱処理を採用して、試験材を作製した。採用した製造法は、表2に示すように、AC、AC+LT、AC+HT、WQ、WQ+LTおよびWQ+HTの組み合わせであるが、それぞれの処理内容は、下記の通りである。

【0052】

AC：熱間圧延終了後、そのまま空冷、

WQ：熱間圧延終了後、そのまま水冷、

LT：250℃に加熱し30分保持後空冷、

HT：600℃に加熱し30分保持後空冷

得られた試験材から試験片を加工して、引張り試験および硬度試験を行い、下記の条件に基づいて旧オーステナイト結晶粒界に存在する炭化物の量、耐硫化物応力腐食割れ性、耐摩耗腐食性および耐局部腐食性の試験をおこなった。

【0053】

まず、旧オーステナイト結晶粒界に存在する炭化物の量の測定は、抽出レプリカ試料を作成し、無作為に選んだ $25\mu\text{m} \times 35\mu\text{m}$ の領域を10視野2000倍の電子顕微鏡により撮影し、旧オーステナイト結晶粒界に点列状に存在する炭化物の面積率を点算法で測定して求められる面積率の平均値として求めた。

【0054】

次に、耐硫化物応力腐食割れ性の試験は、試験片として平滑4点曲げ試験片（10mm幅×2mm厚み×75mm長さ）を用い、付加応力は100%の実降伏応力（YS）とし、試験環境は25℃、0.003barH₂S+30barCO₂、5%NaCl、pH3.75またはpH4.0で、試験時間を336Hrとした。試験結果の評価は目視で割れの有無を観察して、耐硫化物応力腐食割れ無しを○で示し、割れ有りを×で表す。

【0055】

さらに、耐摩耗腐食性の試験は、試験片としてクーポン試験片（20mm幅×2mm厚み×30mm長さ）を用い、試験溶液は25℃、0.003barH₂S+1barCO₂、5%NaCl、環境条件はpH3.75またはpH4.0で、噴射ノズルから流速50m/sに相当する試験溶液を試験片表面に336Hr吹き付ける方法で試験した。試験結果の評価は摩耗腐

食の有無を目視で観察して、摩耗腐食無しを○で示し、摩耗腐食有りを×で表す。
。

【0056】

最後に、耐局部腐食性の試験は、試験片としてクーポン試験片（20mm幅×2mm厚み×50mm長さ）を用い、試験環境は150℃、0.003barH₂S+30barCO₂、25%NaCl、pH3.75またはpH4.0で、試験時間を336Hrとした。試験結果の評価は 局部腐食発生の有無を目視で観察して、局部腐食発生無しを○で示し、局部腐食発生有りを×で表す。それぞれの試験結果および評価結果を表2に示す。

【0057】

【表 2】

表 2

試験 No.	鋼 種	製 造 法	降伏 応力 (MPa)	硬度 (HRC)	結晶粒界 の 炭化物量 (体積%)	Mo + Cu/4 (%)	腐食 環境 条件 (pH)	耐食性の評価結果			区 分
								硫化物 腐食割 れ試験	摩耗 腐食 試験	局部 腐食 試験	
1	A	AC	834	31.3	0.04	1.06	3.75	○	○	○	本発明例
2	B	AC	899	34.9	0.07	1.18	3.75	○	○	○	
3	C	AC	905	35.3	0.06	1.30	3.75	○	○	○	
4	C	WQ	932	35.5	0	1.30	3.75	○	○	○	
5	C	AC+LT	904	36.2	0.05	1.30	3.75	○	○	○	
6	D	AC	886	34.0	0.02	0.98	3.75	○	○	○	
7	E	AC	960	37.9	0.13	0.98	3.75	○	○	○	
8	F	AC	860	32.4	0.06	1.14	3.75	○	○	○	
9	F	AC+LT	862	33.0	0.06	1.14	3.75	○	○	○	
10	F	WQ+HT	660	*28.3	*0.75	1.14	3.75	○	×	×	比較例
11	G	AC	884	33.6	0.07	1.75	3.75	○	○	○	本発明例
12	H	AC	817	30.2	0.02	0.78	3.75	○	○	○	
13	H	WQ	815	30.7	0	0.78	3.75	○	○	○	
14	H	AC+LT	813	30.5	0.02	0.78	3.75	○	○	○	
15	I	AC	908	34.9	0.07	4.83	3.75	○	○	○	
16	J	AC	855	32.8	0.06	1.60	3.75	○	○	○	
17	K	AC	953	37.5	0.11	0.40	3.75	○	○	○	
18	K	AC+HT	747	*28.0	*0.85	0.40	3.75	○	×	×	比較例
19	L	AC	906	34.7	0.10	0.73	3.75	○	○	○	本発明例
20	M	AC	874	33.1	0.02	1.33	3.75	○	○	○	
21	N	AC	865	33.0	0.05	0.74	3.75	○	○	○	
22	N	AC+LT	866	32.0	0.05	0.74	3.75	○	○	○	
23	N	WQ+LT	862	32.4	0	0.74	3.75	○	○	○	
24	N	AC+HT	655	*27.2	*0.65	0.74	3.75	○	×	×	比較例
25	O	AC	905	35.1	0.07	1.38	3.75	○	○	○	本発明例
26	P	AC	842	30.6	0.04	*0.43	3.75	×	○	×	比較例
27	*Q	WQ	846	32.5	0	*0.08	3.75	×	○	○	
28	*R	AC	1233	*47.0	0.22	1.30	3.75	×	○	×	
29	*S	AC	888	34.0	0.05	2.05	3.75	×	×	×	
30	P	AC	842	30.6	0.04	0.43	4.0	○	○	○	本発明例

注) 表中の「*」は、本発明で規定する範囲を外れたことを示す。

【0058】

比較例では、本発明で規定する素材鋼の化学組成（試験No. 26～29が外れ）、前記(a)式および(b)式（試験No. 26が(b)式を外れ、試験No. 27が(a)式および(b)式を外れ）、硬度（No. 10、18、24、28が外れ）並びに旧オーステナイト結晶粒

界における炭化物の量 (No.10、18、24が外れ) のいずれかが範囲外となることから、耐食性の評価において、耐硫化物応力腐食割れ性、耐摩耗腐食性および耐局部腐食性のいずれかで割れ、または腐食発生があった。

【0059】

これに対し、上記規定を全て満足する本発明例では、いずれも耐食性の評価において優れた結果であった。

【0060】

【発明の効果】

本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼によれば、炭酸ガスと微量の硫化水素を含む油井環境で使用する場合であっても、耐硫化物応力腐食割れ性、耐摩耗腐食性および耐局部腐食性のいずれの耐食性も満足することができる。このため、従来の油井で採用されていた流速より、速い流速で操業できるので、油井における操業効率を高めることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

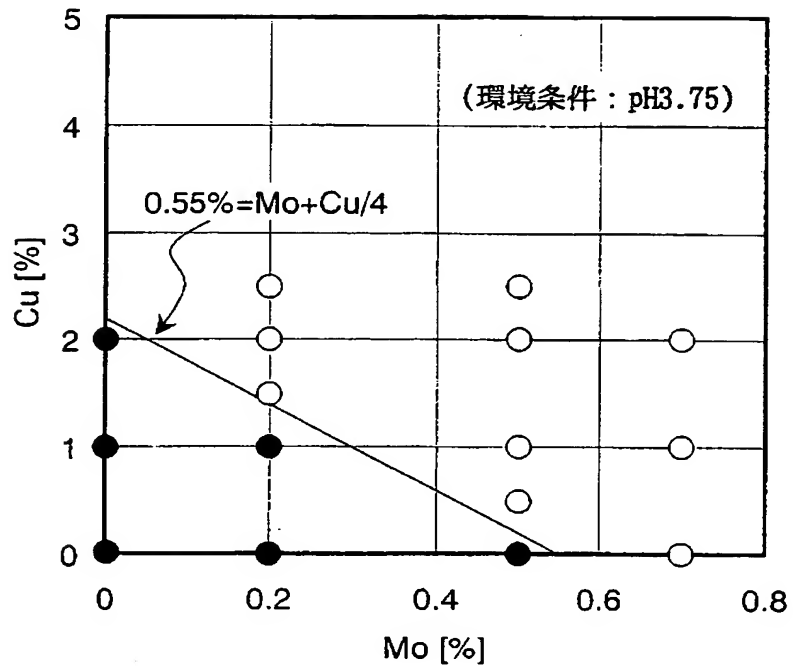
環境条件pH3.75における耐硫化物応力腐食割れ性に及ぼすMoとCuの含有量の影響を示す図である。

【図2】

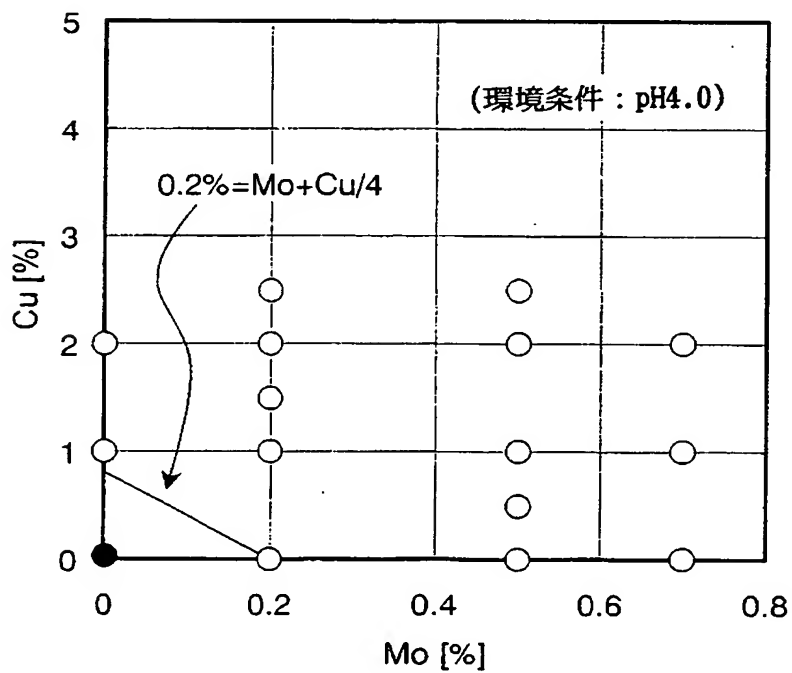
環境条件pH4.0における耐硫化物応力腐食割れ性に及ぼすMoとCuの含有量の影響を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐硫化物応力腐食割れ性、耐摩耗腐食性および耐局部腐食性のいずれも満足するマルテンサイト系ステンレス鋼を提供する。

【解決手段】 質量%で、C：0.01～0.10%、Si：0.05～1.0%、Mn：0.05～1.5%、P：0.03%以下、S：0.01%以下、Cr：9～15%、Ni：0.1～4.5%、Al：0.05%以下およびN：0.1%以下を含有し、さらにCu：0.05～5%およびMo：0.05～5%を少なくとも1種を含み、そのCuとMoの含有量が下記(a)式または(b)式を満足し、残部がFeおよび不純物からなり、硬度がHRC：30～45であり、かつ鋼中の旧オーステナイト結晶粒界における炭化物の量が0.5体積%以下であることを特徴とするマルテンサイト系ステンレス鋼である。下記(2)式は環境条件pH3.75以上での使用を、下記(b)式は環境条件pH4.0以上での使用をそれぞれ想定している。

$$0.2\% \leq \text{Mo} + \text{Cu}/4 \leq 5\% \quad \dots \quad (a)$$

$$0.55\% \leq \text{Mo} + \text{Cu}/4 \leq 5\% \quad \dots \quad (b)$$

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-221918
受付番号	50201126311
書類名	特許願
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成14年 8月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月30日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 2 1 9 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 1 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名 住友金属工業株式会社